

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年10 月13 日 (13.10.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/094991 A1

- (51) 国際特許分類: B01J 29/12, B01D 53/86, B01J 29/035, 29/22
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/005693
- (22) 国際出願日: 2005 年3 月28 日 (28.03.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2004-098145 2004 年3 月30 日 (30.03.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日揮ユニバーサル株式会社 (NIKKI-UNIVERSAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1418563 東京都品川区大崎 1 丁目 6 番 3 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中野 美樹 (NAKANO, Yoshiki) [JP/JP]; 〒2540014 神奈川県平塚市四之宮 7-1 4-1 日揮ユニバーサル株式会社 平塚事業所研究所内 Kanagawa (JP). 櫻井 孝信 (SAKURAI, Takanobu) [JP/JP]; 〒2540014 神奈川県平塚市四之宮 7-1 4-1 日揮ユニバーサル株式会社 平塚事業所研究所内 Kanagawa (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
— 補正書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CATALYST FOR DISCHARGE GAS PURIFICATION AND METHOD OF PURIFYING DISCHARGE GAS

(54) 発明の名称: 排ガス浄化用触媒と排ガスの浄化方法

(57) Abstract: A catalyst composition which, when used in purifying a discharge gas containing organic compounds and silicon compounds, is inhibited from suffering a decrease in performance with time; a catalyst comprising the catalyst composition; and a process for producing the catalyst. The catalyst composition comprises alumina having a noble metal supported thereon and a zeolite added to the alumina. It gives a catalyst having greatly improved silicon resistance. The zeolite to be added preferably has an acid amount in the range of 0.4-1.5 mmol-NH₃/g.

(57) 要約: 本発明の課題は、有機化合物及びケイ素化合物を含有する排ガスを浄化する際に、性能の経時的な低下が抑制された触媒組成物、該触媒組成物を含む触媒、及び、該触媒の製造方法を提供することである。この課題は、貴金属担持アルミナにゼオライトを添加した触媒組成物を用いることにより解決され、触媒の耐シリコン性が大きく改善される。添加されるゼオライトの酸量は、0.4 mmol・NH₃/g ~ 1.5 mmol・NH₃/g の範囲にあることが好ましい。

WO 2005/094991 A1

明 細 書

排ガス浄化用触媒と排ガスの浄化方法

技術分野

- [0001] 本発明は、有機化合物及びケイ素化合物を含有する排ガスを浄化するための触媒組成物、該触媒組成物を含む触媒、及び、該触媒の製造方法に関する。

背景技術

- [0002] 印刷、塗装、コーティング、電子材料等の幅広い分野で、溶剤や洗浄剤としてベンゼン、トルエン、メチルエチルケトン、酢酸エチル等の有機化合物が使用されており、その一部は排ガスとして放出される。これらの有機化合物には有毒な化合物も含まれ、悪臭や大気汚染の原因となるものもある。従って、これらの有機化合物を含む排ガスを浄化する必要がある。排ガス浄化用触媒としては、従来、有機化合物を酸化して除去する貴金属担持アルミナ触媒が用いられてきた。
- [0003] 排ガス中には、ケイ素化合物がさらに含まれることがある。例えば、有機シリコーン化合物は耐熱性や耐水性に優れているため各種の用途に使用されており、排ガス中に共存することが多い。有機化合物及びケイ素化合物を含む排ガスの処理に貴金属担持触媒を使用する場合、ケイ素が貴金属を被毒し、触媒活性の低下をもたらす（非特許文献1）。さらに、ケイ素化合物自体が有害であるため、その除去も求められている。
- [0004] 排ガスがケイ素化合物を含む場合でも触媒活性を維持するため、アルカリ金属又はアルカリ土類金属を含有したゼオライト、アルミナ、及び、活性炭等の吸着剤を触媒の充填された領域（以下、「後段」とする）よりもガス流通の上流側に設け（以下、吸着剤の充填された領域を「前段」とする）、シリコーンが後段に到達する前に前段で除去するという方法も報告されている（特許文献1-3）。しかし、この方法では反応器に2種類の材料を充填する必要があるため、反応器の構造が複雑となる。さらに、前段は酸化能に乏しいためタール類等の高沸点物質が蓄積しやすく、蓄積した物質が発火して急激な発熱を起こすおそれもある。そこで、長期間活性を保つ単一の材料が求められている。

[0005] さらに、ケイ素化合物を含む排ガスの処理のため、ゼオライトに貴金属を担持した触媒も報告されている(特許文献4)。しかし、ゼオライトよりも安価な担体を使用することが工業的に望ましい。

[0006] この様に、ケイ素化合物を含有する排ガスを処理するための触媒であって、長期間活性が維持される触媒が求められている。さらに、大量の排ガスを迅速に処理するため、高い空間速度(SV)でも優れた性能を示す触媒が求められている。

非特許文献1: J. Catal., Vol.86, p.187 (1984).

特許文献1: 特開昭59-147623号公報

特許文献2: 特開平10-267249号公報

特許文献3: 特開平9-85087号公報

特許文献4: 特開2003-290626号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は上記の事情に鑑みなされたものであり、有機化合物及びケイ素化合物を含有する排ガスの浄化において高い活性を長期間保持する触媒組成物、該触媒組成物を含む触媒、該触媒の製造方法を提供する。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らはこれらの課題を解決すべく鋭意検討を進めた結果、貴金属を担持したアルミナ、及び、ゼオライトを含む触媒組成物を用いることにより、高い活性が長期間保持されることを見出し、本発明を完成させた。本発明によれば、ケイ素化合物を除去する前段を設ける必要がなく、高価なゼオライトの使用量を削減することができる。

[0009] 即ち、本発明は、以下のものを提供する。

- (1) 貴金属を担持したアルミナ粒子、及び、ゼオライト粒子を含む、有機化合物及びケイ素化合物を含有する排ガスを浄化するための触媒組成物。
- (2) ケイ素化合物が有機ケイ素化合物である(1)に記載の触媒組成物。
- (3) ケイ素化合物が有機シリコンである(1)に記載の触媒組成物。
- (4) 貴金属を担持したアルミナ粒子とゼオライト粒子との重量の和に対するゼオライ

ト粒子の重量が1wt%～70wt%の範囲にある、(1)～(3)の何れかに記載の触媒組成物。

(5) バインダーをさらに含む(1)～(4)の何れかに記載の触媒組成物。

(6) ゼオライト粒子が貴金属を担持したゼオライト粒子である(1)～(5)の何れかに記載の触媒組成物。

(7) 貴金属がPt、Pd、Rh、Ir、Ru、これらの合金、又はこれらの混合物である(1)～(6)の何れかに記載の触媒組成物。

(8) ゼオライトの酸量が0.4～1.5mmolNH₃/gの範囲にある(1)～(7)の何れかに記載の触媒組成物。

(9) ゼオライト中に含有されるアルカリ金属を酸化物に換算した量及びアルカリ土類金属を酸化物に換算した量の和がゼオライトの総量について5wt%以下である、(1)～(8)の何れかに記載の触媒組成物。

(10) 触媒支持体;及び、該触媒支持体上に形成された、(1)～(9)の何れかに記載の触媒組成物を含む触媒層;を含む触媒。

(11) 触媒層の平均厚みが10～500μmの範囲にある、(10)に記載の触媒。

(12) 有機化合物及びケイ素化合物を含有する排ガスを(10)又は(11)に記載の触媒と200～500℃の温度で接触し反応させる工程を含む排ガス浄化方法。

(13) 貴金属を担持したアルミナ粒子、及び、ゼオライト粒子を含むスラリーを作成し;該スラリーを支持体に塗布し、乾燥する;工程を含む、有機化合物及びケイ素化合物を含有する排ガスを浄化するための触媒の製造方法。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]図1は、各種の触媒のMEK除去率の経時変化を示す。

[図2]図2は、触媒層中の成分2の量が耐シリコン性に与える影響を示す。耐シリコン性は、排ガスを400分流通させた後のMEK除去率により評価した。

[図3]図3は、触媒層の形態が耐シリコン性に与える影響を示す。耐シリコン性は、排ガスを400分流通させた後のMEK除去率により評価した。

[図4]図4は、Pt含有量4.5wt%の触媒について、Pt担持アルミナ/Pt担持ゼオライトの比の変化が触媒性能に与える影響を示す。

[図5]図5は、Pt含有量4.5wt%の触媒について、ゼオライトのPt担持が触媒性能に与える影響を示す。

発明を実施するための最良の形態

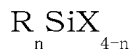
[0011] 本発明の触媒組成物は、従来のものと比較して改善された耐シリコン性を有する。本明細書で耐シリコン性とは、ケイ素化合物を含む排ガスの処理に用いた場合に触媒性能の経時変化が小さいという性質を指す。具体的には、有機化合物及びケイ素化合物を含む排ガスを触媒に流通させた場合に、有機化合物の除去率の経時的な低下が抑制されていることを指す。有機化合物の除去率は、触媒による処理前後の排ガスに含まれる該有機化合物濃度を用いて、以下の式で表される。

[0012] [数1]

$$\frac{(\text{未処理の排ガス中の有機化合物濃度} - \text{処理後の排ガス中の有機化合物濃度})}{\text{未処理の排ガス中の有機化合物濃度}} \times 100(\%)$$

[0013] 排ガスの浄化とは、排ガス中の有機化合物及び／又は含ケイ素化合物の少なくとも1種の濃度を低減することを指す。

[0014] ケイ素化合物とは、ケイ素を含有する化合物を指し、ケイ化水素、ハロゲン化ケイ素等の有機基を含まない化合物と、有機基を含む化合物とが含まれる。以下、有機基を含むケイ素化合物を有機ケイ素化合物と表記する。有機ケイ素化合物の例には、式：



(式中、Rは有機基であり、XはF、Cl、Br、I、OH、H、アミンから独立に選択される)で表される化合物や、有機シリコンが挙げられる。有機シリコンとは、有機基と結合したケイ素と酸素とが結合して形成された主鎖を有するオリゴマー及びポリマーをいう。有機シリコンには、ジメチルシリコン、メチルフェニルシリコン、環状シリコン、脂肪酸変性シリコン、ポリエーテル変性シリコンが含まれる。

[0015] 本発明の触媒組成物及び触媒に流通させる排ガス中のSi濃度の上限に特に制限はないが、1000ppm以下、好ましくは100ppm以下、より好ましくは20ppm以下である。上記範囲を超えると、触媒活性が低下しやすい。Si濃度の下限に特に制限は

ないが、0.01ppm以上、好ましくは0.1ppm以上、より好ましくは1ppm以上の場合、本発明の効果が検出しやすい。

[0016] 本発明の触媒組成物は、貴金属を担持したアルミナ(以下、成分1と表記する)、及び、ゼオライト(以下、成分2と表記する)を含む。

[0017] アルミナとして、従来公知の任意のアルミナ、例えば β -アルミナ、 γ -アルミナ、 α -アルミナ、 κ -アルミナ、 δ -アルミナ、 η -アルミナ、 θ -アルミナを使用できる。アルミナは多孔質であることが好ましく、 γ -アルミナであることが好ましい。アルミナは、市販のアルミナゾルを焼成して製造することができる。アルミナの不純物量、比表面積、平均粒径、及び形状は、原料の選択や製造条件の調整により制御できる(以下、特に断らない限り、粒径はレーザー法で測定された2次粒子の平均粒径を指し、形状は二次粒子の形状を指す)。排ガスとの接触効率の向上、及び触媒成分の分散向上のため、該アルミナ粒子の比表面積は $50\sim 300\text{m}^2/\text{g}$ (BET法による)の範囲にあることが好ましい。さらに共存するゼオライト粒子との接触性向上、支持体上での均質かつ滑らかな触媒層の形成、触媒層のクラック発生防止という観点から、該アルミナの粒径は $1\sim 100\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。原料として $100\mu\text{m}$ を超える大きい粒子は、ボールミルなどで粉砕して使用される。アルミナの形状は、任意である。

[0018] アルミナに担持される貴金属は、Pt、Pd、Rh、Ir、Ru、これらの合金、又はこれらの混合物から選択されることが好ましい。触媒中の貴金属量に特に制限はなく、触媒支持体に形成される触媒層の厚さ等の触媒の形態、並びに、排ガス中の有機化合物の種類、反応温度、及びSV等の反応条件に依存して決定される。典型的には、支持体の種類、例えばハニカムのセル数にもよるが、触媒層 1m^2 あたりの貴金属量は $0.05\sim 2.0\text{g}$ の範囲にある。上記範囲未満では排ガス中の有機化合物の除去が充分でなく、上記範囲を超えると経済的でない。成分1中の貴金属量は、 $0.5\sim 10\text{wt}\%$ の範囲にあることが好ましい。

[0019] 貴金属の担持には、含浸法及びウォッシュコート法を含む従来公知の各種の方法を用いることができる。貴金属源は貴金属粒子であっても貴金属化合物であってもよく、貴金属の水溶性塩が好ましい。例えば、好ましい貴金属源として貴金属の硝酸塩

、塩化物、アンミン錯体が挙げられる。具体的には、塩化白金酸、硝酸パラジウム、塩化ロジウム、ジニトロジアミノ白金硝酸酸性水溶液が挙げられる。これらの貴金属源は単独で用いてもよく、組み合わせて用いてもよい。

[0020] 通常用いる担持手段として、上記の貴金属化合物の水溶液をアルミナ粒子に含浸し、さらに、乾燥、焼成、及び還元することにより、貴金属担持アルミナ(成分1)が得られる。還元方法には水素含有雰囲気中での加熱やヒドラジン等の還元剤による液相での反応が挙げられる。

[0021] 本発明の成分2として使用されるゼオライトは天然品であってもよく合成品であってもよい。触媒の耐シリコン性を改善するためには、酸性度の高いゼオライトが好ましい。酸性度の高いゼオライトとしては、HY型、X型、及びA型ゼオライトが挙げられる。

[0022] 成分2のゼオライト粒子の粒径に制限はないが、成分1の粒子との触媒層中における接触性向上等の観点からは、成分1の粒子と同様の1〜100 μm の範囲にあることが好ましい。

[0023] 本明細書において、ゼオライトの酸量は、アンモニア吸着法における160〜550°Cでの NH_3 脱離量で表示され、ゼオライト1gあたりの脱離 NH_3 のミリモルで表す。本発明で使用されるゼオライトの酸量は、0.4mmol/g以上、好ましくは0.5mmol/g以上、より好ましくは0.6mmol/g以上である。酸量の上限に制限はないが、1.5mmol/g以下、好ましくは1.2mmol/g以下のゼオライトは容易に入手できる。ゼオライトとして複数の種類の混合物を使用する場合、酸量は各ゼオライトの酸量の重量平均により求められる。

[0024] 本発明で使用されるゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (モル比)はゼオライトの構造に依存して選択されるが、耐シリコン性の改善のため、1以上、好ましくは2以上、さらに好ましくは5以上であり、50以下、好ましくは30以下である。HY型ゼオライトの場合、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (モル比)は5〜50の範囲にある。代表的なA型及びX型ゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (モル比)は、それぞれ2及び2〜3である。

[0025] 本発明で使用されるゼオライト中のアルカリ金属を酸化物に換算した量及びアルカリ土類金属を酸化物に換算した量の和は、ゼオライトの重量について5wt%以下、好ましくは2wt%以下である。これらの酸化物の含有量が大きいゼオライトを成分1と併

用した触媒は、対シリコン性に劣ることがあるため、含有量が小さいものが好ましい。

[0026] ここでアルカリ金属を酸化物に換算した量とは、アルカリ金属が全て酸化物として存在すると仮定した場合の量を指す。アルカリ土類金属を酸化物に換算した量も同様に定義される。アルカリ金属を酸化物に換算した量及びアルカリ土類金属を酸化物に換算した量の和の下限に特に制限はないが、換算量の和が0.01wt%以上のゼオライトは容易に入手できる。

[0027] なお本発明の触媒に用いるゼオライトは、さらに貴金属が担持されていてもよい。この場合、アルミナへの貴金属の担持とゼオライトへの貴金属の担持を同時に行うことができる。例えば、アルミナ及びゼオライトの混合物に貴金属を担持することにより、貴金属担持アルミナ及び貴金属担持ゼオライトの混合物が得られる。さらに、触媒支持体にアルミナ及びゼオライトを含む層を形成した後、この層に貴金属を担持してもよい。あるいはまた、アルミナ及びゼオライトへの担持を別々に行ってもよい。ゼオライトへの貴金属の担持は、アルミナについて前述した方法を用いることができる。

[0028] ゼオライトに貴金属が担持される場合、貴金属はPt、Pd、Rh、Ir、Ru、これらの合金、又はこれらの混合物から選択されることが好ましい。触媒中の貴金属量に特に制限はなく、触媒支持体に形成される触媒層の厚さ等の触媒の形態、並びに、排ガス中の有機化合物の種類、反応温度、及びSV等の反応条件に依存して決定される。成分2中の貴金属量は、0.5〜10wt%の範囲にあることが好ましい。

[0029] 本発明の触媒組成物は、貴金属担持アルミナ(成分1)及びゼオライト(成分2)の粒子を含む。そして、以下の式で表される成分2の割合：

$$\text{成分2の重量} / (\text{成分1の重量} + \text{成分2の重量}) \times 100 \quad (\%)$$

は、1wt%以上、好ましくは2wt%以上、さらに好ましくは5wt%以上、より好ましくは8wt%以上、さらにより好ましくは10wt%以上であり、70wt%以下、好ましくは50wt%以下である。成分2の割合が上記範囲より小さい場合には、耐シリコン性が十分に改善されないことがある。成分2の割合が上記範囲より大きい場合には、有機化合物の除去が充分でないことがあり、高価なゼオライト量が増えるため経済的でない。

[0030] なお、貴金属を担持していないゼオライトにおいて、排ガス中の有機化合物の分解除去活性は検出限界以下である。

- [0031] 本発明の触媒組成物中の貴金属の総和に特に制限はないが、0.5～10wt%の範囲にあることが好ましい。
- [0032] 本発明の触媒組成物は、バインダーをさらに含んでもよい。バインダーを含む場合、後述の触媒製造方法において触媒層の形成に有利である。バインダーに特に制限はなく、従来公知のバインダーを使用できる。バインダーの例には、コロイダルシリカ、アルミナゾル、ケイ酸ゾル、ベーマイトが挙げられる。
- [0033] 本発明は、前述の触媒組成物を含む触媒層を触媒支持体の表面に形成した触媒にも関する。使用する支持体の形状に特に制限はなく、ガス流通時に発生する差圧が小さく、ガスとの接触面積が大きい形状が好ましい。例えば、ハニカム、シート、メッシュ、繊維、パイプ、フィルターが含まれる。支持体の材質に特に制限はなく、コーゼライト、アルミナ、シリカアルミナ、炭素繊維、金属繊維、ガラス繊維、セラミック繊維、ステンレス等の金属が挙げられる。支持体の材質としては、耐腐食性及び耐熱性に優れたものが好ましい。
- [0034] 触媒層の形成は、例えば以下の方法によって行われる。まず、成分1、成分2、及びバインダーを水に加え、スラリーを作成する。このスラリーを支持体に塗布し、乾燥する。塗布方法に特に制限はなく、ウォッシュコートやディッピングを含む公知の方法を用いることができる。触媒層の平均厚さは、10 μm 以上、好ましくは20 μm 以上であり、500 μm 以下、好ましくは300 μm 以下である。触媒層の厚さが上記範囲未満の場合、有機化合物の除去率が充分でない場合があり、上記範囲を超えると、排ガスが触媒層内部に充分拡散しないため、触媒層中に排ガス浄化に寄与しない部分が生じやすい。所定の触媒層を得るため、塗布及び乾燥を繰り返してもよい。
- [0035] 本明細書で触媒層の厚さは、以下の式で表される：
- [0036] [数2]

$$\frac{W[\text{g/L}]}{\text{TD}[\text{g/cm}^3] \times S[\text{cm}^2/\text{L}]} \times 10^4 \quad / \quad \mu\text{m}$$

- [0037] (式中、Wは支持体1Lあたりの触媒コート量(g/L)であり、TDは触媒層の嵩密度(g/cm^3)であり、Sは支持体1Lあたりの表面積(cm^2/L)である)

本発明の触媒層組成の例として、表1に記載のものが挙げられる。

[0038] [表1]

表1 触媒層の組成例

	例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7
成分1のPt担持量 (wt %)	1.0	1.0	3.0	3.0	8.0	6.0	3.0
成分1:成分2 (重量比)	70:10	70:10	65:15	65:15	50:25	40:35	40:40
バインダー量* (wt %)	25	25	25	25	33	33	25
触媒層中のPt量** (g-Pt/m ²)	0.15	0.45	0.4	0.6	0.8	0.5	0.7
触媒層の重量*** (g/m ²)	20	50	20	30	20	20	60

* バインダー量は、成分1及び成分2の重量の和に対するバインダーの重量により表記した。

** 触媒層中のPt量は、支持体1m²あたりのPtの重量で表記した。

*** 触媒層中の重量は、支持体1m²あたりの(成分1+成分2+バインダー)の重量で表記した。

実施例

[0039] 以下、実施例に基づき本発明をより詳細に説明するが、本発明が以下の実施例に制限されるものではない。

[成分1]

貴金属を担持したアルミナ(成分1)を以下の通り調製した。

[0040] γ -アルミナ粉(日揮ユニバーサル社製、平均粒径5 μ m、比表面積150m²/g)にジニトロジアミノ白金硝酸酸性水溶液を加え、蒸発乾固し、500℃で2時間焼成してPt担持アルミナ粒子を得た。Pt担持量は以下の通りである。Pt担持量は、 γ -アルミナの重量に対する担持されたPtの重量で表記する。

[0041] 成分1a 4.5wt%

成分1b 4.6wt%

成分1c 4.7wt%

成分1d 5.0wt%

成分1e 5.6wt%

成分1f 9.0wt%

成分1g 1.25wt%

Pd源として硝酸パラジウムを使用し、1a-1gと同様の方法により、以下に記載のPt及びPd担持アルミナ粒子を得た。

[0042] 成分1h Pt:1.25wt%、Pd:1.25wt%

成分1i Pt:1.25wt%、Pd:2.5wt%

[成分2]

成分2として、以下のゼオライトを使用した。

[0043] [表2]

表2 成分2として使用される各種ゼオライトの物性

	比表面積 (m ² /g)	酸量 (mmol NH ₃ /g)	平均粒径 (μm)	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (モル比)	Na含有量* (wt.%)
成分2a HY型ゼオライト (UOP社製、LZY84)	750	0.8	2	5.9	0.02
成分2b シリカライト (UOP社製、MFI40)	400	0.6	2	40	0.02
成分2c モルデナイト (UOP社製、LSM-8)	480	0.4	2	18	0.02
成分2d シリカライト (UOP社製、MFI800)	400	0.09	2	800	0.02

* Na含有量は、Naが全てNa₂Oとして存在すると仮定した場合のNa₂O換算量のゼオライトの重量に対する割合で表記する。

[0044] 成分2e-2iは、成分2aのHY型ゼオライトに成分1a-1iと同様の方法でPt及びPdを担持することによって調製した。Pt及びPd担持量は以下の通りである。

[0045] 成分2e Pt:0.5wt%

成分2f Pt:1.25wt%

成分2g Pt:4.5wt%

成分2h Pt:1.25wt%、Pd:1.25wt%

成分2i Pt:1.25wt%、Pd:2.5wt%

[触媒]

<触媒A>

200gの成分1aと、バインダーとしての50gのベーマイトとを混合し、この混合物を25gの60%硝酸及び725gのイオン交換水の混合液に加え、スラリーを作成した。このスラリーを、支持体であるコーゼライトハニカム(日本碍子社製、200セル/平方インチ)にウォッシュコート法により塗布し、過剰のスラリーを圧縮空気で吹き払い、乾燥器中で150℃において3時間乾燥した。その後、空気中で500℃において2時間焼成し、次いで水素雰囲気中で500℃において1時間加熱し、触媒Aを得た。

<触媒B>

196gの成分1a、4gの成分2a、及び50gのベーマイトを混合し、この混合物を25gの60%硝酸と725gのイオン交換水の混合液に加え、充分攪拌してスラリーを作成した。このスラリーを、触媒Aについて使用したものと同一コーゼライトハニカムにウォッシュコート法により塗布し、過剰のスラリーを圧縮空気で吹き払い、乾燥器中で150℃において3時間乾燥した。その後、空気中で500℃において2時間焼成し、次いで水素雰囲気中で500℃において1時間加熱し、触媒Bを得た。

<触媒Cー触媒F>

触媒Bと同様の手順で、触媒Cー触媒Fを製造した。製造に使用した成分1及び成分2の種類及び量は表3の通りである。

- [0046] 特に断らない限り、実施例中の何れの触媒についても、成分1及び2の重量の和に対するバインダーの重量は25wt%であった。使用したコーゼライトの表面積(S)は $22400\text{cm}^2/\text{L}$ であった。触媒層の嵩密度(TD)は $0.8\text{g}/\text{cm}^3$ と仮定した。特に断らない限り、表中に貴金属含有量として表記した値は、成分1及び成分2の重量の和に対する貴金属の重量%を表す。

- [0047] [表3]

表3 触媒組成及び触媒活性
ゼオライトの添加効果

	触媒A	触媒B	触媒C	触媒D	触媒E	触媒F
成分1	成分1a 200g	成分1b 198g	成分1c 190g	成分1d 180g	成分1e 160g	成分1f 100g
成分2		成分2a 4g	成分2a 10g	成分2a 20g	成分2a 40g	成分2a 100g
成分1:成分2 (重量比)	100 : 0	98 : 2	95 : 5	90 : 10	80 : 20	50 : 50
触媒層中のPt量** (g-Pt/m ²)	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
初期活性 (MEK除去率 %)	98	97	97	97	97	97
400分後の活性 (MEK除去率 %)	10	40	64	76	85	90

* 何れの触媒についても、支持体1m²あたり27gの触媒層を形成した。

** 触媒層中のPt量は、支持体1m²あたりのPtの重量で表記した。

[0048] [排ガス処理試験1]

触媒A-Fを各々反応器に充填し、排ガス処理試験1を行った。試験は、触媒層を300℃に保ち、空間速度(SV):50000hr⁻¹で排ガスを反応器に流通させ、反応器から出るガスの組成を分析することによって行った。排ガスの組成は、以下の通りである。

[0049]	メチルエチルケトン (MEK)	500ppm
	ジメチルシロキサン	Siとして2.5ppm
	水	2vol%
	空気	残部

本明細書では、排ガス流量/支持体体積を空間速度とした。

[0050] 触媒活性の経時変化を図1に示す。表3では、様々な触媒に排ガスを流通させてから400分後のMEK除去率を比較した。未処理の排ガス中のMEK濃度は反応器入口でガスをサンプリングして測定し、処理後の排ガス中のMEK濃度は反応器出口でサンプリングして測定した。

[0051] 触媒層がゼオライトを含まない場合(触媒A)、初期のMEK除去率は98%と高いものの、400分後には10%に低下し、耐シリコン性に乏しいことがわかる。それに対しゼオライトを2wt%混合すると(触媒B)、初期性能を損なうことなく、400分後のMEK除去率は40%まで大幅に改善される。これらの結果は、貴金属担持アルミナに少量

のゼオライトを添加することにより耐シリコン性が大きく改善されることを示す。さらにゼオライトの量を増加させると(触媒C-F)、400分後の除去率は90%まで改善される。なお後述する通り、ゼオライトのみで製造した触媒LのMEK除去率は、初期においても検出限界以下であった(表6を参照)。

[ゼオライトの酸量が耐シリコン性に与える効果]

<触媒Gー触媒I>

触媒Bと同様の手順で触媒Gー触媒Iを製造し、上記の排ガス処理試験1を行った。製造に使用した成分1及び成分2の種類及び量は表4の通りである。触媒Gー触媒I間の差異は、使用したゼオライトが異なるという点にある。触媒Gでは酸量が0.8 mmolNH₃/gのHY型ゼオライト、触媒Hでは酸量が0.4 mmolNH₃/gのモルデナイト、触媒Iでは酸量が0.1 mmolNH₃/gのシリカライトを使用した。

[0052] [表4]

表4 触媒組成及び触媒活性
ゼオライトの酸量の効果

	触媒G	触媒H	触媒I
成分1	成分1a 160g	成分1a 160g	成分1a 160g
成分2	成分2a 40g	成分2c 40g	成分2d 40g
成分2の酸量 (mmol NH ₃ /g)	0.8	0.4	0.1
成分1:成分2 (重量比)	80:20	80:20	80:20
触媒層中のPt量** (g-Pt/m ²)	0.8	0.8	0.8
初期活性 (MEK除去率 %)	97	97	97
400分後の活性 (MEK除去率 %)	85	60	10

* 何れの触媒についても、支持体1m²あたり27gの触媒層を形成した。

** 触媒層中のPt量は、支持体1m²あたりのPtの重量で表記した。

[0053] 触媒Gでは400分後のMEK除去率が85%であったのに対し、触媒Hでは60%、触媒Iでは10%まで低下した。従って、酸量の高いゼオライトを使用することが有利で

あることがわかる。

[0054] 触媒Bー触媒Iは、成分1及び成分2を混合したスラリーを支持体に塗布することにより作成した。それに対し、以下の触媒J及びKは、両成分を別々の工程で塗布することにより作成した。従って、触媒Bー触媒Iの触媒層では、触媒Jー触媒Kと比較して、両成分がより均一に混合され共存していると考えられる。

[0055] そこで、触媒J及びKの排ガス処理試験を行い、成分1及び成分2の存在形態が触媒性能に与える影響を調べた。

<触媒J>

成分1fとベーマイトとを重量比80:20で混合し、この混合物を60%硝酸及びイオン交換水の混合液(60%硝酸:イオン交換水=1:29(重量比))の混合液に加えてスラリーを作成した。このスラリーを、触媒Eと同じコージェライトハニカムにウォッシュコート法により塗布し、過剰のスラリーを圧縮空気で吹き払い、乾燥器中で150℃において3時間乾燥し、成分1fの層を形成した。

[0056] 次に、成分2aとシリカゾルとを重量比80:20で混合し、この混合物を60%硝酸及びイオン交換水の混合液(重量比1:29)の混合液に加えてスラリーを作成した。このスラリーを前記の成分1f層の上に塗布し、過剰のスラリーを圧縮空気で吹き払い、乾燥器中で150℃において3時間乾燥し、成分2aの層を形成した。

[0057] その後、空気中で500℃において2時間焼成し、次いで水素雰囲気中で500℃において1時間加熱し、触媒Jを得た。

[0058] 従って、触媒Jでは、成分1fを含む下層(厚さ18 μ m)の上に成分2aを含む上層(厚さ18 μ m)が形成された。

<触媒K>

成分1fの層の形成工程と成分2aの層の形成工程の順序を逆転した点を除き、触媒Iと同様の方法で触媒Jを作成した。触媒Jでは、成分2aを含む下層(厚さ18 μ m)の上に成分1fを含む上層(厚さ18 μ m)が形成された。

[0059] 触媒J及びKについて、前述の排ガス試験結果を行った。結果を表5及び図3に示す。表5には、成分2a及び成分1fを混合して塗布することにより製造した触媒Fの結果も比較のため記載した。

[0060] [表5]

表5 触媒製造方法が触媒性能に与える影響

	触媒J	触媒K	触媒F
上層	成分2a	成分1f	成分1f及び2aの混合物
下層	成分1f	成分2a	
成分1:成分2 (重量比)	50:50	50:50	50:50
触媒層中のPt量* (g-Pt/m ²)	0.8	0.8	0.8
初期活性 (MEK除去率 %)	92	97	97
400分後の活性 (MEK除去率 %)	86	71	90

* 触媒層中のPt量は、支持体1m²あたりのPtの重量で表記した。

[0061] 成分1の層を下層とし成分2の層を上層とした触媒Jは、成分1及び2を共存させ触媒層を形成した触媒Fと比較して、初期活性が大きく劣る。触媒Iの上下層を逆転させた触媒Kでは、触媒性能の経時的な低下が大きい。

[0062] これらの結果は、触媒層中において成分1及び2の両粒子が隣接して存在することにより、触媒性能に相乗作用を及ぼすことを示す。

[Pt担持アルミナとゼオライトとの混合効果]

<触媒L (ゼオライト単独)>

成分1aに代えて成分2aを使用した点を除き、触媒Aと同様の手順で触媒Lを調製した。この触媒Lについて、排ガス処理試験1を行った。

[0063] Pt担持アルミナ単独の触媒としては、前述の触媒Aを用いた。

[0064] [表6]

表6 Pt担持アルミナと貴金属非担持ゼオライトとの混合効果

	触媒E (Pt担持アルミナ + ゼオライト)	触媒A (Pt担持アルミナ)	触媒L (ゼオライト)
成分1	成分1e	成分1a	
成分2	成分2a		成分2a
成分1:成分2 (重量比)	80:20	100:0	0:100
Pt含有量 (wt%)	4.5	4.5	0.0
初期活性 (MEK除去率 %)	97.0	98.0	0.0
400分後の活性 (MEK除去率 %)	85.5	10.0	0.0

[0065] 表6からわかる通り、Pt担持アルミナ単独及びゼオライト単独と比較して、両者を混合することにより著しく性能が向上した。Pt担持アルミナへのゼオライト添加によるMEK除去率の著しい向上は、図2にも示される。

[ゼオライトの貴金属担持]

<触媒M (Pt担持アルミナ+Pt担持ゼオライト);触媒N (Pt担持アルミナ単独);
触媒O (Pt担持ゼオライト単独)>

触媒Bと同様の手順で、触媒M〜Oを製造した。製造に使用した成分1及び成分2の種類及び量は表7の通りである。

[0066] [表7]

表7 Pt担持アルミナ及びPt担持ゼオライトを含む触媒の性能

	触媒M (Pt担持アルミナ +Pt担持ゼオライト)	触媒N (Pt担持アルミナ)	触媒O (Pt担持ゼオライト)
成分1	成分1g	成分1g	
成分2	成分2f		成分2f
成分1:成分2 (重量比)	50:50	100:0	0:100
Pt含有量 (wt%)	1.25	1.25	1.25
初期活性 (MEK除去率 %)	96.5	96.3	97.2
400分後の活性 (MEK除去率 %)	84.0	5.0	82.0

[0067] <触媒P及びQ (Pt担持アルミナ+Pt担持ゼオライト);触媒R (Pt担持ゼオライト単独)>

触媒Bと同様の手順で、触媒P〜Rを製造した。Pt担持アルミナ単独触媒としては、前述の触媒Aを用いた。製造に使用した成分1及び成分2の種類及び量は、表8の通りである。

[0068] [表8]

表8 Pt担持アルミナ及びPt担持ゼオライトを含む触媒の性能

	触媒P (Pt担持アルミナ +Pt担持ゼオライト)	触媒Q (Pt担持アルミナ +Pt担持ゼオライト)	触媒A (Pt担持アルミナ)	触媒R (Pt担持ゼオライト)
成分1	成分1a	成分1a	成分1a	
成分2	成分2e	成分2e		成分2e
成分1:成分2 (重量比)	80:20	50:50	100:0	0:100
Pt含有量 (wt%)	3.7	2.5	4.5	0.5
初期活性 (MEK除去率 %)	97.0	96.8	98.0	96.8
400分後の活性 (MEK除去率 %)	85.5	84.2	10.0	65.0

[0069] <触媒S及びT (Pt担持アルミナ+Pt担持ゼオライト);触媒O (Pt担持ゼオライト単独)>

触媒Bと同様の手順で、触媒SーOを製造した。Pt担持アルミナ単独触媒としては、前述の触媒Aを用いた。製造に使用した成分1及び成分2の種類及び量は、表9の通りである。

[0070] [表9]

表9 Pt担持アルミナ及びPt担持ゼオライトを含む触媒の性能

	触媒S (Pt担持アルミナ +Pt担持ゼオライト)	触媒T (Pt担持アルミナ +Pt担持ゼオライト)	触媒A (Pt担持アルミナ)	触媒O (Pt担持ゼオライト)
成分1	成分1a	成分1a	成分1a	
成分2	成分2f	成分2f		成分2f
成分1:成分2 (重量比)	80:20	50:50	100:0	0:100
Pt含有量 (wt%)	3.85	2.88	4.5	1.25
初期活性 (MEK除去率 %)	97.1	96.8	98.0	97.2
400分後の活性 (MEK除去率 %)	85.0	87.0	10.0	82.0

[0071] 触媒MーTについて、排ガス処理試験1を行った。その結果を表7ー9に記載した。

Pt担持アルミナのみを含む触媒及びPt担持ゼオライトのみを含む触媒と比較して、両者を混合することにより触媒性能が向上することがわかる。

[Pt担持ゼオライトのPt担持アルミナによる置換]

<触媒U及びV (Pt担持アルミナ+Pt担持ゼオライト);触媒W (Pt担持ゼオライト単独)>

触媒Bと同様の手順で、触媒UーWを製造した。Pt担持アルミナ単独触媒としては、前述の触媒Aを用いた。製造に使用した成分1及び成分2の種類及び量は、表10の通りである。

[0072] 触媒UーWについて、排ガス処理試験1を行った。その結果も表10に記載する。

[0073] [表10]

表10 Pt担持アルミナ及びPt担持ゼオライトを含む触媒の性能

	触媒U (Pt担持アルミナ +Pt担持ゼオライト)	触媒V (Pt担持アルミナ +Pt担持ゼオライト)	触媒A (Pt担持アルミナ)	触媒W (Pt担持ゼオライト)
成分1	成分1a	成分1a	成分1a	
成分2	成分2g	成分2g		成分2g
成分1:成分2 (重量比)	80:20	50:50	100:0	0:100
Pt含有量 (wt%)	4.5	4.5	4.5	4.5
初期活性 (MEK除去率 %)	97.4	97.9	98.0	97.4
400分後の活性 (MEK除去率 %)	87.0	94.1	10.0	92.4

[0074] 触媒U及びVでは、ゼオライトの使用量を削減しアルミナで代替しても、Pt担持ゼオライト単独触媒Wに匹敵する性能が得られることがわかる。

[0075] 触媒A、U、V、及びWはPt含有量が4.5wt%であるが、Pt担持アルミナ/Pt担持ゼオライトの比が異なる。これらの触媒について、排ガス処理試験1における400分後のMEK除去率を図4に比較した。この結果からも、ゼオライトを安価なアルミナで代替しても優れた触媒性能が得られることがわかる。

[Pt及びPdの併用による効果]

<触媒X及びY (Pt/Pd担持アルミナ+Pt/Pd担持ゼオライト)>

触媒Bと同様の手順で、触媒X及びYを製造した。製造に使用した成分1及び成分2の種類及び量は、表11の通りである。

[0076] 触媒X及びYに関しては、前述の排ガス処理試験1に加え、新たに排ガス処理試験2も行った。排ガス処理試験2は、予め触媒を空気雰囲気下650℃において4時間加熱処理をした後、排ガス処理試験1と同様の条件でMEK除去活性を評価するという試験である。

[0077] [表11]

表11 Pt及びPdの併用効果

	触媒X (Pt/Pd担持アルミナ +Pt/Pd担持ゼオライト)	触媒Y (Pt/Pd担持アルミナ +Pt/Pd担持ゼオライト)
成分1	成分1h	成分1i
成分2	成分2h	成分2i
成分1:成分2 (重量比)	50:50	50:50
Pt含有量 (wt%)	1.25	1.25
Pd含有量 (wt%)	1.25	2.5
評価試験例1 初期活性 (MEK除去率 %)	96.5	96.6
評価試験例1 400分後の活性 (MEK除去率 %)	82	83
評価試験例2 初期活性 (MEK除去率 %)	92.3	95.7
評価試験例2 400分後の活性 (MEK除去率 %)	70	80

[0078] 表11に示す通り、PdとPtとを併用することにより、650℃での加熱処理という熱ストレスを加えた条件での触媒性能が向上することがわかる。

[ゼオライトのPt担持効果]

触媒A及び触媒Vは何れもPt含有量が4.5wt%であるが、触媒FはPtがアルミナのみに担持されており、触媒Vはアルミナ及びゼオライトの両方に担持されている点で異なる。両者の排ガス処理試験1の結果を図5に示す。図5からわかる通り、ゼオライトにもPtを担持することにより、触媒性能が向上する。

産業上の利用可能性

[0079] 本発明では、貴金属担持アルミナにゼオライトを混合することにより、触媒の耐シリコン性が改善される。従って、本発明の触媒は長期間性能が維持され、高いSVでも使用できる。

請求の範囲

- [1] 貴金属を担持したアルミナ粒子、及び、ゼオライト粒子を含む、
有機化合物及びケイ素化合物を含有する排ガスを浄化するための触媒組成物。
- [2] ケイ素化合物が有機ケイ素化合物である請求項1に記載の触媒組成物。
- [3] ケイ素化合物が有機シリコンである請求項1に記載の触媒組成物。
- [4] 貴金属を担持したアルミナ粒子とゼオライト粒子との重量の和に対するゼオライト粒子の重量が1wt%～70wt%の範囲にある、請求項1～3の何れかに記載の触媒組成物。
- [5] バインダーをさらに含む請求項1～4の何れかに記載の触媒組成物。
- [6] ゼオライト粒子が貴金属を担持したゼオライト粒子である請求項1～5の何れかに記載の触媒組成物。
- [7] 貴金属がPt、Pd、Rh、Ir、Ru、これらの合金、又はこれらの混合物である請求項1～6の何れかに記載の触媒組成物。
- [8] ゼオライトの酸量が0.4～1.5mmolNH₃/gの範囲にある請求項1～7の何れかに記載の触媒組成物。
- [9] ゼオライト中に含有されるアルカリ金属を酸化物に換算した量及びアルカリ土類金属を酸化物に換算した量の和がゼオライトの総量について5wt%以下である、請求項1～8の何れかに記載の触媒組成物。
- [10] 触媒支持体;及び、
該触媒支持体上に形成された、請求項1～9の何れかに記載の触媒組成物を含む触媒層
を含む触媒。
- [11] 触媒層の平均厚みが10～500 μ mの範囲にある、請求項10に記載の触媒。
- [12] 有機化合物及びケイ素化合物を含有する排ガスを請求項10又は11に記載の触媒と200～500℃の温度で接触し反応させる工程を含む排ガス浄化方法。
- [13] 貴金属を担持したアルミナ粒子、及び、ゼオライト粒子を含むスラリーを作成し;
該スラリーを支持体に塗布し、乾燥する;
工程を含む、

有機化合物及びケイ素化合物を含有する排ガスを浄化するための触媒の製造方法。

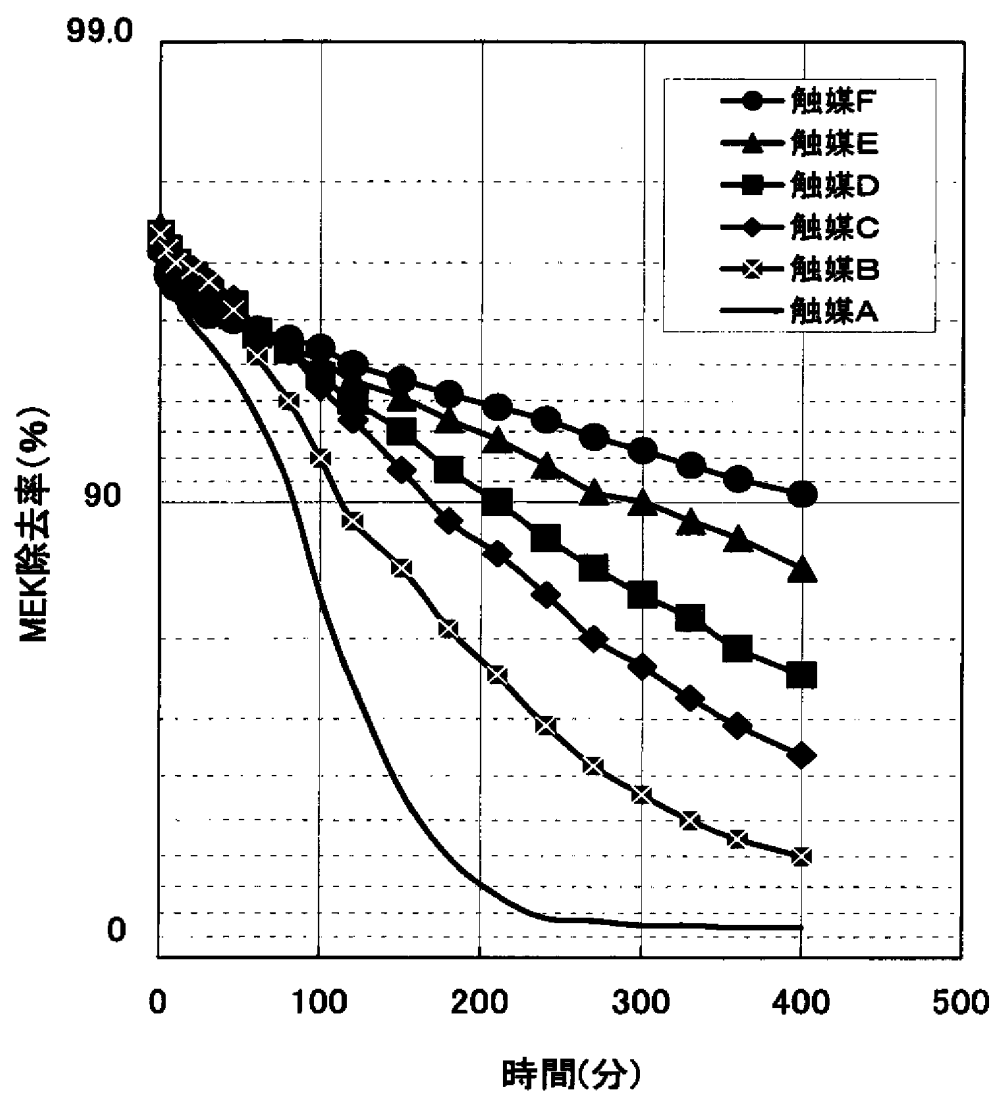
補正書の請求の範囲

[2005年8月29日(29.08.05)国際事務局受理：出願当初の請求の範囲1及び5は補正された；出願当初の請求の範囲4は取り下げられた；他の請求の範囲は変更なし。]

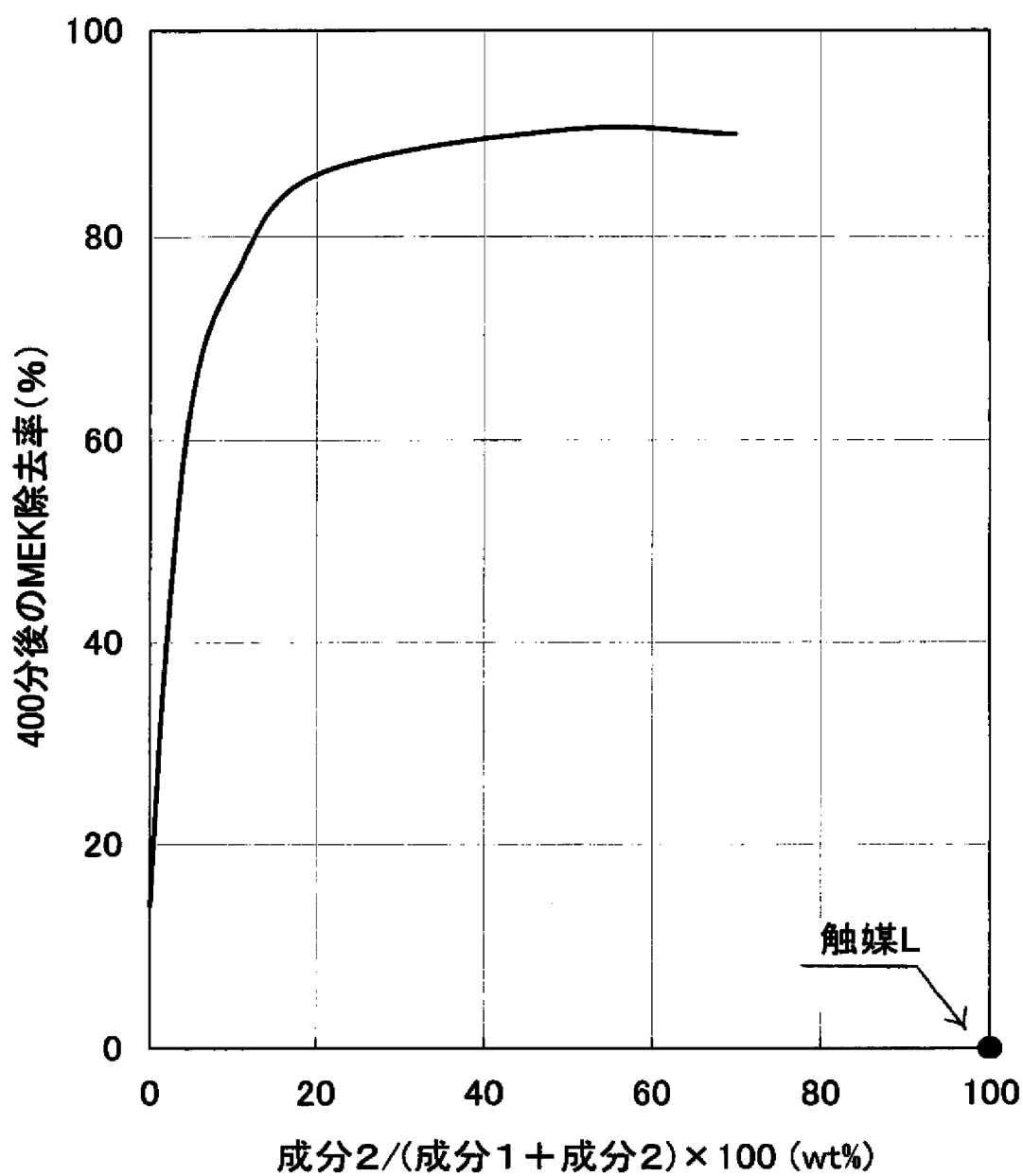
- [1] (補正後) 貴金属を担持したアルミナ粒子、及び、ゼオライト粒子を含み、しかも両粒子の合計重量和に対するゼオライト粒子の重量割合が1wt%～70wt%の範囲にある、有機化合物及びケイ素化合物を含有する排ガスを浄化するための触媒組成物。
- [2] ケイ素化合物が有機ケイ素化合物である請求項1に記載の触媒組成物。
- [3] ケイ素化合物が有機シリコンである請求項1に記載の触媒組成物。
- [4] (削除)
- [5] (補正後) バインダーをさらに含む請求項1～3の何れかに記載の触媒組成物。
- [6] ゼオライト粒子が貴金属を担持したゼオライト粒子である請求項1～5の何れかに記載の触媒組成物。
- [7] 貴金属がPt、Pd、Rh、Ir、Ru、これらの合金、又はこれらの混合物である請求項1～6の何れかに記載の触媒組成物。
- [8] ゼオライトの酸量が $0.4 \sim 1.5 \text{ mmolNH}_3/\text{g}$ の範囲にある請求項1～7の何れかに記載の触媒組成物。
- [9] ゼオライト中に含有されるアルカリ金属を酸化物に換算した量及びアルカリ土類金属を酸化物に換算した量の和がゼオライトの総量について5wt%以下である、請求項1～8の何れかに記載の触媒組成物。
- [10] 触媒支持体；及び、
該触媒支持体上に形成された、請求項1～9の何れかに記載の触媒組成物を含む触媒層
を含む触媒。
- [11] 触媒層の平均厚みが $10 \sim 500 \mu\text{m}$ の範囲にある、請求項10に記載の触媒。
- [12] 有機化合物及びケイ素化合物を含有する排ガスを請求項10又は11に記載の触媒と $200 \sim 500^\circ\text{C}$ の温度で接触し反応させる工程を含む排ガス浄化方法。
- [13] 貴金属を担持したアルミナ粒子、及び、ゼオライト粒子を含むスラリーを作成し；
該スラリーを支持体に塗布し、乾燥する；
工程を含む、

有機化合物及びケイ素化合物を含有する排ガスを浄化するための触媒の製造方法。

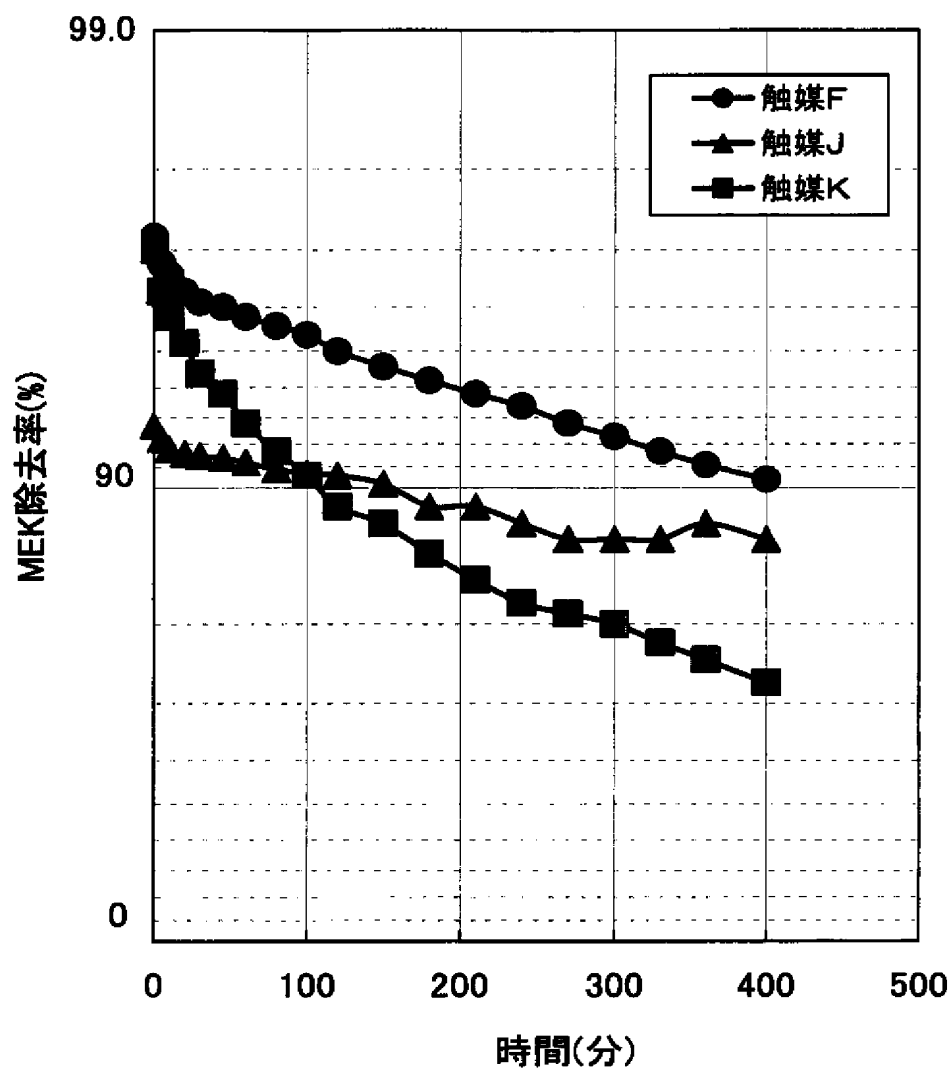
[図1]



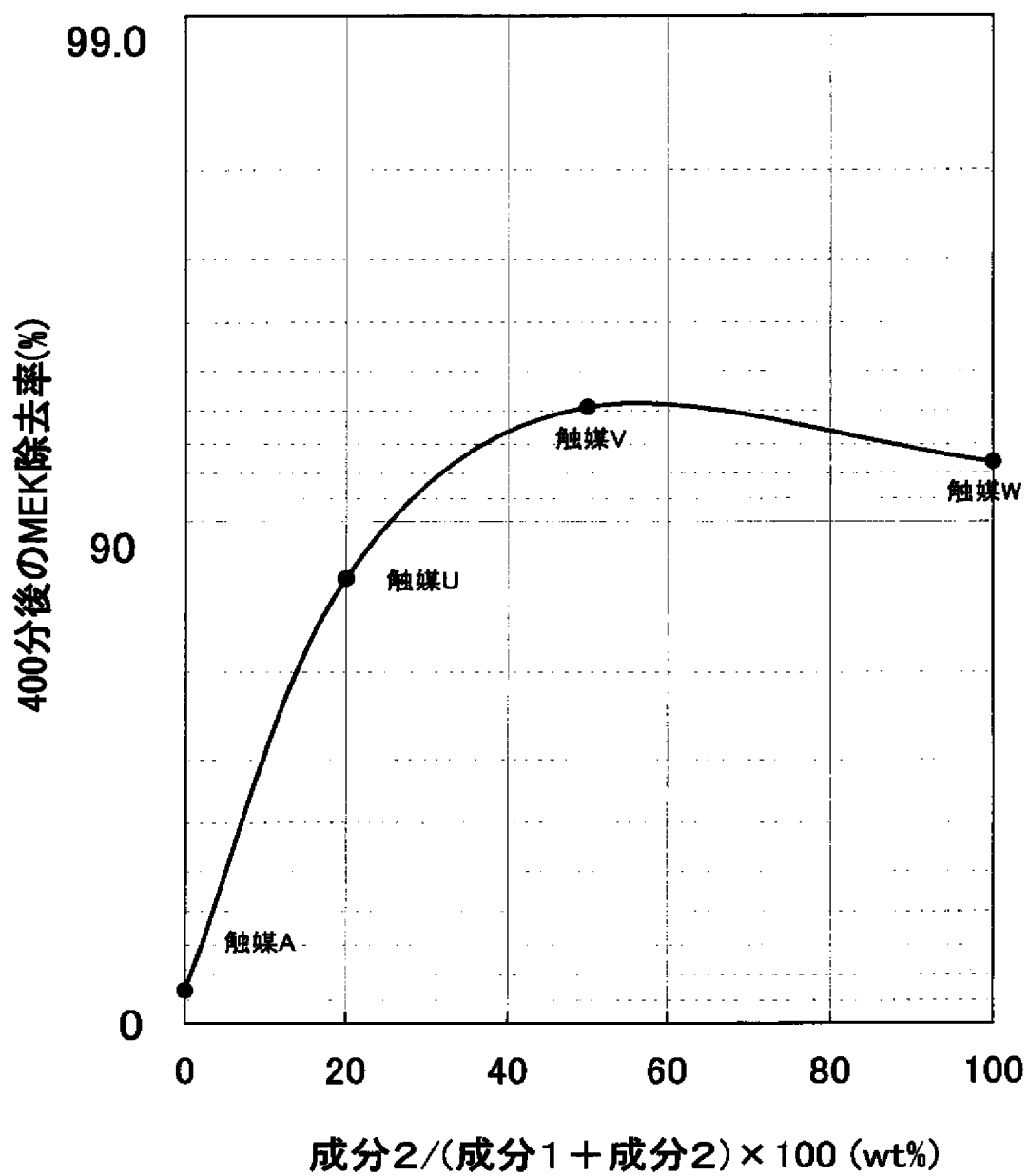
[図2]



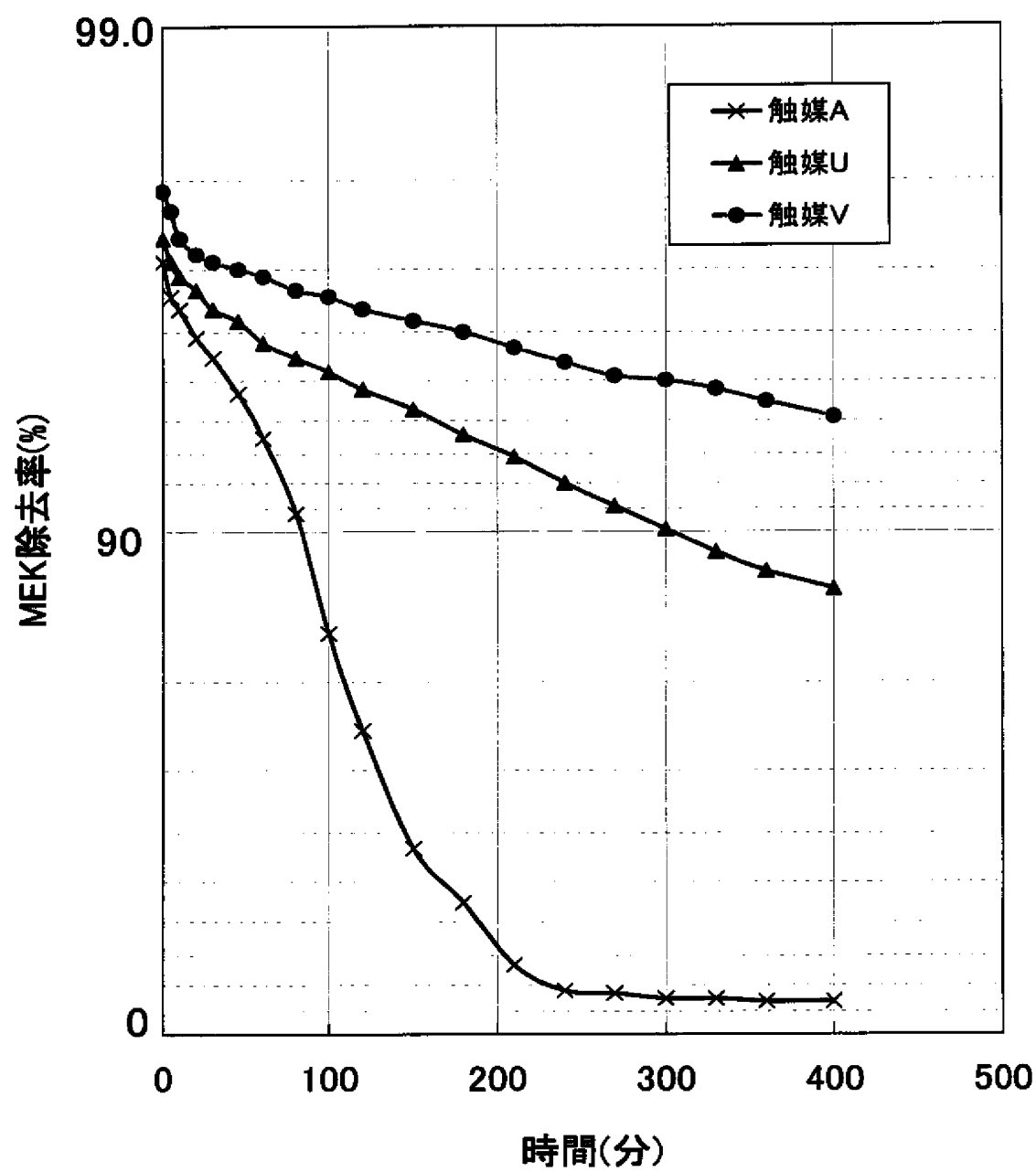
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005693

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ B01J29/12, B01D53/86, B01J29/035, 29/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ B01J29/12, B01D53/86, B01J29/035, 29/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI, Science Direct, JSTPlus (JOIS)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2004-066126 A (Babcock-Hitachi Kabushiki Kaisha), 04 March, 2004 (04.03.04), Claims 1, 2; Par. No. [0011]; examples 1 to 3 (Family: none)	1-3, 6, 7, 9-12 5 4, 8, 13
Y	JP 2004-076717 A (Toyota Motor Corp.), 11 March, 2004 (11.03.04), Par. No. [0038] (Family: none)	5
A	JP 08-168649 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 02 July, 1996 (02.07.96), Claims 1, 4; Par. No. [0001]; examples 1 to 4, 6 (Family: none)	1-13



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 June, 2005 (16.06.05)

Date of mailing of the international search report

05 July, 2005 (05.07.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005693

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-237594 A (Tosoh Corp.), 05 September, 2000 (05.09.00), Claims 1, 4; Par. Nos. [0015], [0019] to [0025]; examples 1 to 12 & US 6403048 B1 & EP 1013332 A2	1-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ B01J29/12, B01D53/86, B01J29/035, 29/22

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ B01J29/12, B01D53/86, B01J29/035, 29/22

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI, Science Direct, JSTPlus(JOIS)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y A	JP 2004-066126 A (バブコック日立株式会社) 2004. 03. 04, 請求項 1, 2, 段落【0011】, 実施例 1-3 (ファミリーなし)	1-3, 6, 7, 9-12 5 4, 8, 13
Y	JP 2004-076717 A (トヨタ自動車株式会社) 2004. 03. 11, 段落【0038】 (ファミリーなし)	5
A	JP 08-168649 A (松下電器産業株式会社) 1996. 07. 02, 請求項 1, 4, 段落【0001】, 実施例 1-4, 6 (ファミリーなし)	1-13

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- | | |
|--|---|
| 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの | 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの |
| 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの | 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの |
| 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) | 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの |
| 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 | 「&」 同一パテントファミリー文献 |
| 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 | |

国際調査を完了した日

16. 06. 2005

国際調査報告の発送日

05. 7. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

安齋 美佐子

4 G

3 4 4 2

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2000-237594 A (東ソー株式会社) 2000.09.05, 請求項 1, 4, 段落 【0015】, 【0019】 - 【0025】, 実施例 1-12 & US 6403048 B1 & EP 1013332 A2	1-13